

POLYELECTROLYTE FUEL CELL**Publication number:** WO0203489**Publication date:** 2002-01-10

Inventor: YASUMOTO EIICHI (JP); YOSHIDA AKIHIKO (JP);
UCHIDA MAKOTO (JP); GYOTEN HISAAKI (JP);
HATOH KAZUHITO (JP); SUGAWARA YASUSHI (JP);
MORITA JUNJI (JP); KANBARA TERUHISA (JP);
TAKEBE YASUO (JP); HOSAKA MASATO (JP);
NIIKURA JUNJI (JP)

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP);
YASUMOTO EIICHI (JP); YOSHIDA AKIHIKO (JP);
UCHIDA MAKOTO (JP); GYOTEN HISAAKI (JP);
HATOH KAZUHITO (JP); SUGAWARA YASUSHI (JP);
MORITA JUNJI (JP); KANBARA TERUHISA (JP);
TAKEBE YASUO (JP); HOSAKA MASATO (JP);
NIIKURA JUNJI (JP)






Classification:

- international: **H01M4/86; H01M4/88; H01M4/96; H01M4/86;
H01M4/88; H01M4/96; (IPC1-7): H01M4/86; H01M4/88;
H01M4/96**

- european:

Application number: WO2001JP05684 20010629

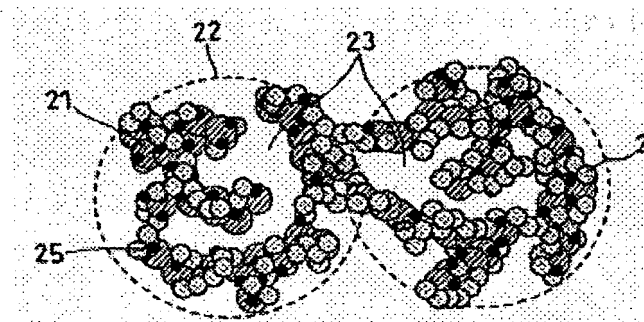
Priority number(s): JP20000200656 20000703; JP20000204633 20000706;
JP20000204719 20000706

Also published as:
 **EP1304753 (A)**
Cited documents:
 **JP8088007**
 **JP8088008**
 **JP10270050**
 **JP8203537**
 **JP6260170**
 more >>

Report a data error he

Abstract of WO0203489

A polyelectrolyte fuel cell comprising a pair of electrodes each consisting of a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte film, a catalyst layer and a gas diffusion layer in contact with the catalyst layer, the both layers sandwiching the polyelectrolyte film, a conductive separator sheet having a gas flow path for supplying a fuel gas to one of the electrodes, and another conductive separator sheet having a gas flow path for supplying an oxidizing gas to the other of the electrodes, wherein, in order to keep a catalyst in a sufficient and uniform contact with the polyelectrolyte of the catalyst layer containing a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte and catalyst metal-supporting conductive carbon particles, the polyelectrolyte is disposed in pores in the agglomerate structure of the conductive carbon particles, thereby increasing a reaction area within the electrodes to deliver a higher performance.



 Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/03489 A1

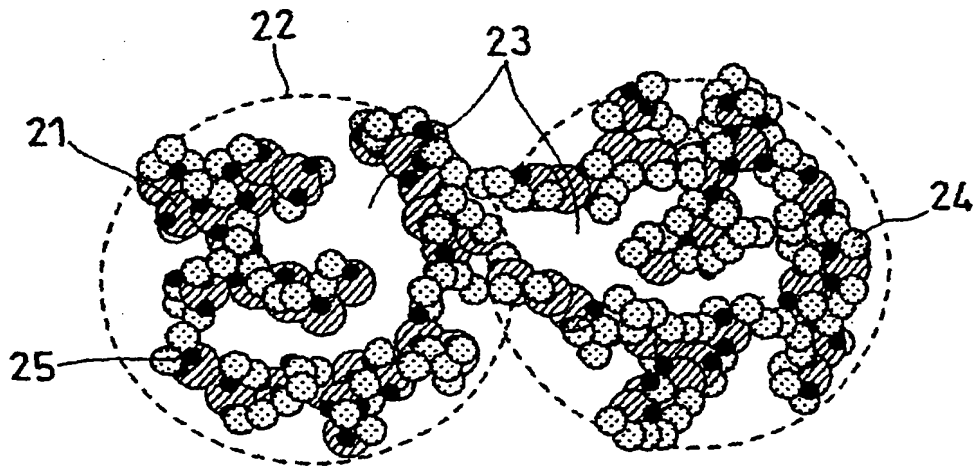
- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/86, 4/88, 4/96
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05684
- (22) 国際出願日: 2001年6月29日 (29.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-200656 2000年7月3日 (03.07.2000) JP
特願2000-204633 2000年7月6日 (06.07.2000) JP
特願2000-204719 2000年7月6日 (06.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安本栄一 (YASUMOTO, Eiichi) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府交野市妙見坂5-8-104 Osaka (JP). 吉田昭彦 (YOSHIDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46番 Osaka (JP). 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 行天久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 羽藤一仁 (HATOHI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区新喜多1-2-7-2610 Osaka (JP). 菅原 靖 (SUGAWARA, Yasushi) [JP/JP]; 〒566-0025 大阪府摂津市東正雀1-6-302 Osaka (JP). 森田純司 (MORITA, Junji) [JP/JP]; 〒570-0032 大阪府守口市菊水通1-16-22 松楠寮318 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA, Teruhisa) [JP/JP]; 〒563-0021 大阪府池田市畑1-8-13 Osaka (JP). 武部安男 (TAKEBE, Yasuo) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府宇治市小幡東中16-2 Kyoto (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満1-19-15-901 Osaka (JP). 新倉順二 (NIKURA, Junji)

[続葉有]

(54) Title: POLYELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池



(57) Abstract: A polyelectrolyte fuel cell comprising a pair of electrodes each consisting of a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte film, a catalyst layer and a gas diffusion layer in contact with the catalyst layer, the both layers sandwiching the polyelectrolyte film, a conductive separator sheet having a gas flow path for supplying a fuel gas to one of the electrodes, and another conductive separator sheet having a gas flow path for supplying an oxidizing gas to the other of the electrodes, wherein, in order to keep a catalyst in a sufficient and uniform contact with the polyelectrolyte of the catalyst layer containing a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte and catalyst metal-supporting conductive carbon particles, the polyelectrolyte is disposed in pores in the agglomerate structure of the conductive carbon particles, thereby increasing a reaction area within the electrodes to deliver a higher performance.

[続葉有]

WO 02/03489 A1



[JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層からなる一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池において、水素イオン伝導性高分子電解質および触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含む触媒層の高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させるため、前記高分子電解質を前記導電性炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に配置する。これにより、電極内部の反応面積を増大して、より高い性能を発揮させる。

明 細 書

高分子電解質型燃料電池

技術分野

本発明は、燃料として純水素、メタノールまたは化石燃料からの改質水素、あるいはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接使い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、とくに高分子電解質を用いた燃料電池の電極の触媒層の改良に関する。

背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを、電気化学的に反応させて、電力と熱とを同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極からなる。電極は、白金族金属触媒を担持した導電性カーボン粉末および水素イオン伝導性高分子電解質からなる触媒層、およびこの触媒層の外面に形成された、通気性と電子導電性を併せ持つ、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーからなるガス拡散層から構成される。

供給するガスが外にリークしたり、燃料ガスと酸化剤ガスとが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電解質膜－電極接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機

械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

高分子電解質型燃料電池の触媒層は、一般に白金族金属触媒を担持した導電性のカーボン微粉末と水素イオン伝導性高分子電解質との混合物を薄くシート状に成形したものが用いられる。現在、水素イオン伝導性高分子電解質としては、パーフルオロカーボンスルホン酸が一般的に使用されている。触媒層は、白金などの触媒を担持したカーボン微粉末と、エタノールなどのアルコール系溶媒に高分子電解質を分散させた高分子電解質分散液とを混合し、これにイソプロピルアルコールやブチルアルコールなどの比較的高沸点の有機溶媒を添加することでインク化し、このインクをスクリーン印刷法やスプレー塗工法、ドクターブレード法、ロールコーター法を用いて塗布することにより形成される。

高分子電解質型燃料電池の触媒層において、反応ガスの供給路となる細孔と、水素イオン伝導性を持つ高分子電解質と、電子導電体の電極材料とが形成する三相界面の反応面積の大きさは、電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つである。

これまで三相界面を増大させるために、電極材料と高分子電解質とを混合分散させた層を、高分子電解質膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭62-61118号公報、特公昭62-61119号公報では、高分子電解質の分散液と触媒となる金属塩の混合物とを高分子電解質膜の上に塗着し、その塗着層の上に電極材料をホットプレスした後、金属塩を還元する方法、あるいは高分子電解

質との混合物中の金属塩を還元した後高分子電解質膜に塗着し、その上に電極材料をホットプレスする方法が提案されている。

また、特公平 2-48632 号公報では、多孔質電極を成型した後、電極上にイオン交換樹脂の溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法を提案している。また、特開平 3-184266 号公報では、高分子樹脂表面に高分子電解質を被覆した粉末を電極中に混合する方法を提案し、特開平 3-295172 号公報では高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法を提案している。特開平 5-36418 号公報では、高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

さらに米国特許 5, 211, 984 号明細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として、高分子電解質と触媒と炭素粉末とのインク状分散液を作成し、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE という）製フィルム上に成型した後、高分子電解質膜の表面に転写する方法、もしくは高分子電解質膜のプロトン交換基を Na 型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して 125℃ 以上で加熱乾燥し、Na 型に置換された交換基を再度 H 型に置換する方法が報告されている。

また、高分子電解質型燃料電池の特徴である高出力電流を実現するには、電極触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要となる。そこで、フッ素樹脂などの撥水剤を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。例えば特開平 5-36418 号公報では、触媒を担持した炭素粉末および PTFE 粉末を、高分子電解質の分散液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平 4-264367 号公報では触媒を担持した炭素粉末と PTFE のコロイド液との混合液を用いて電極を作製し

ている。さらにJ. Electroanal. Chem. 第197号
(1986年)第195頁では、PTFEにより撥水处理した炭素粉末と、触媒を担持した炭素粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製している。一方、米国特許第5,211,984号明細書では、上記のような撥水剤を用いずに高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

しかしながら、上述の技術では、高分子電解質溶液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水剤、あるいは撥水处理された炭素粉末を同時に添加するため、撥水剤や撥水处理された炭素粉末に高分子電解質が多く吸着し、その分だけ高分子電解質と触媒との接触度合いが不均一となり、電極と高分子電解質膜との界面に十分な反応面積が確保できないという欠点を有していた。また、触媒を担持した炭素粉末と高分子電解質のみで電極を作製すると、生成水によるフラッディングによって高電流密度での電池電圧が不安定となるという欠点を有していた。

これらの課題を解決する手段として、高分子電解質をコロイド化して触媒粉末に吸着させる方法が特開平8-264190号公報に開示されている。しかし、従来用いられている重合度約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質を用いた場合、コロイド粒子より小さい細孔に存在する貴金属触媒を有効に機能させることができないという欠点を有していた(化学と工業、1995年11月号の第864~869頁の図4)。

他にも上記のように、触媒層の細孔に着目して電極を改良した例としては、特開平8-88007号公報や、特開平9-92293号公報、特開平11-329452号公報では、触媒層の細孔について、40~1000nmおよび、30~1000nmを最適値として規定していた。さらに炭素粒子の一次粒子中の細孔に着目した例として、特開平3-

101057号公報や特開平9-167622号公報、特開2000-003712号公報、特開2000-100448号公報では、触媒層に用いる炭素粒子の細孔について、2.5~7.5nmや8nm以下、6nm以下などをしきい値として規定していた。

従来、一般的に用いられているパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーを溶媒に分散したものは、一般的には高分子電解質溶液と呼ばれる。しかし、例えば、Macromolecules、1989年、第22号、第3594-3599頁に記載されているように、高分子電解質溶液は高分子電解質のアイオノマーが、溶媒中に分散しているだけで、溶解しているものではない。従って、上記アイオノマーの主鎖であるPTFEの分子量が長くなるか、もしくは、アイオノマーの重合度が増大すると、高分子電解質の分散液中の高分子電解質粒子の粒径が増大する。

一方、炭素粒子が集まるとその状態は、一次粒子が融着状に結合するアグリゲート構造、または、単に物理的に二次的に絡み合っ生じるアグロメレート構造を形成する。燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、アグリゲート構造がさらに凝集したアグロメレート粒子と呼ぶ粒子状の構造物を形成する。このとき、一次粒子が10~50nmで、200m²以上の大きい比表面積を持つ炭素粒子を用いた場合には、上述の炭素粒子のアグロメレート構造内の細孔が非常に小さくなる。そこで、従来用いられている重合度が約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質を用いた場合は、前述のアグロメレート構造内の細孔に高分子電解質が入り込めず、細孔内の触媒金属との接触が不可能となり、触媒を有効に利用できない。

従来の燃料電池の触媒層の構成では、重合度が約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーが高分子電解質として用いられて

いる。従って、上述の構成上の観点からの最適化はなされていなかった。すなわち、反応面積を増大させるため、細孔内の触媒と高分子電解質を接触させるためには、高分子電解質の状態も最適化する必要があり、従来例のような触媒層の細孔や炭素粒子の細孔の最適化だけでは不十分であった。

発明の開示

本発明は、上記従来課題に鑑み、高分子電解質と触媒とを十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、より高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層を有する一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質、および触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記導電性炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に配置されている高分子電解質型燃料電池を提供する。

前記導電性炭素粒子のアグロメレート構造は、5 nm以上で100 nm以下の細孔を有することが望ましい。

また、前記水素イオン伝導性高分子電解質が、前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されていることが好ましい。

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層からなる一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有

する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質、および触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されている高分子電解質型燃料電池を提供する。

前記導電性炭素粒子の一次粒子は、1 nm以上10 nm以下の細孔を有することが望ましい。

ここに用いる水素イオン伝導性高分子電解質は、分子量1万以上50万以下であることが望ましい。

また、水素イオン伝導性高分子電解質は、重合度10以上500以下であることが望ましい。

図面の簡単な説明

図1は高分子電解質型燃料電池における電解質膜－電極接合体の断面のモデルを示す概略図である。

図2は本発明の実施例における炭素粒子のアグロメレート構造と高分子電解質の関係を示す概念図である。

図3は比較例における炭素粒子のアグロメレート構造と高分子電解質の関係を示す概念図である。

図4は本発明の実施例における炭素粒子の一次粒子の細孔構造と高分子電解質の関係を示す概略図である。

図5は比較例における炭素粒子の一次粒子の細孔構造と高分子電解質の関係を示す概略図である。

図6は本発明の実施例および比較例の燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 7 は本発明の実施例および比較例の液体燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 8 は各種炭素粒子の水銀圧入法で測定した細孔分布を示す図である。

図 9 は各種炭素粒子の窒素吸着法で測定した細孔分布を示す図である。

図 10 は触媒層における触媒粒子の析出前の炭素粒子および高分子電解質を示すモデルである。

図 11 は触媒層を基材シート上に塗工する装置の概略構成を示す図である。

図 12 は基材シート上に形成された触媒層を示す断面図である。

図 13 は本発明の他の実施例における燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 14 は本発明の更に他の実施例における燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、高分子電解質型燃料電池を構成する触媒層において、水素イオン伝導性高分子電解質が、炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に配置されていることである。この構造を実現するため、炭素粒子のアグロメレート構造の細孔を 5 nm 以上 100 nm 以下とするのが好ましい。

炭素粒子のアグロメレートのサイズは、好ましくは 100 nm～1.0 μ m、より好ましくは 100 nm～1000 nm である。

本発明の別の観点においては、水素イオン伝導性高分子電解質は、炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されている。この構造を実現するためには、炭素粒子の一次粒子のサイズを 10～150 nm、細孔を 1 nm 以上 10 nm 以下とするのが好ましい。

上記の本発明のいずれの観点においても、水素イオン伝導性高分子電解質は、分子量1万以上50万以下、または重合度10以上500以下とするのが好ましい。

上記の構成により、高分子電解質と触媒とを十分に、かつ均一に接触させ、これまで反応に寄与していなかった触媒を反応の活性点として機能させ、電極内部の反応面積を増大させることができる。

高分子電解質としては、スルホン酸基を有するテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルとのコーポリマーを用い、その重合度や、分子量を下げ、触媒層内のアグロメレート構造や一次粒子の細孔内の触媒粒子に接触させることができる。従来用いられているパーフルオロスルホン酸ポリマーは、物理的な自立性を維持させるため、約1000の重合度を有している。このような重合度の大きい高分子電解質は、炭素粒子のアグロメレート構造の細孔や炭素粒子の一次粒子の細孔内に導入させることはできない。

本発明では、高分子電解質を触媒層中の炭素微粒子に吸着させるため、ポリマー自身で形状を保持する必要がなく、より低分子、低重合のポリマーとすることができる。低分子・低重合度であれば、ポリマー粒子のサイズは小さくなり、より小さな細孔にも入り込むことが可能となって、炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に担持された触媒と接触することができる。後述の式(3)で示されるパーフルオロスルホン酸ポリマーなら、 y が500以下で、好ましくは10～500が用いられる。

高分子電解質としては、スルホン酸基を有する芳香族系および脂肪族系ポリマーを用いることもできる。炭化水素系の高分子電解質を用いることにより、従来用いられていたパーフルオロスルホン酸ポリマーなどのフッ素系材料と比較して、材料コストを低減できる。

本発明は、上記のように、導電性炭素粒子のアグロメレート構造内の

触媒粒子と高分子電解質との接触をよくし、これにより触媒のより多くの表面を反応の活性点として機能させようとするものである。

このような観点から、本発明の前記触媒粒子は、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍において、前記炭素粒子の表面に0.5 nm以上5 nm以下の粒子として存在することが好ましい。すなわち、高分子電解質は、そのすべての部分が水素イオン伝導経路となるものではないから、水素イオン伝導経路の近傍にある触媒粒子のみが有効に電極反応に寄与する。そのような触媒の配置を達成するのにより好ましくは、次のような方法によって、触媒を炭素粒子に組み合わせるのがよい。

その第1は、10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する炭素粒子の少なくとも一部に、水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、および、前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬し、前記炭素粒子を負極として電解することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍における前記炭素粒子の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法である。

第2は、10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する炭素粒子の表面の少なくとも一部に、アニオン性官能基を付与する工程、前記炭素粒子の表面に水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、および、前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電体を、白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍において、前記炭素粒子の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法である。

これらの方法によって炭素粒子の表面に調製される触媒は、高分子電解質の水素イオン伝導路に接し、有効に電極反応に寄与するから、従来より少ない量で同等以上の性能を発揮する電極を与える。

上記のように最適化される触媒層に関し、場合によってはそれを多層化することが望まれる。高分子電解質型燃料電池に供給される燃料ガスに一酸化炭素が混入していると、触媒層中の白金が被毒され、活性が低下する。そのような不都合をなくすには、触媒層を2層にし、燃料供給側の触媒層で一酸化炭素を浄化するのが好ましい。また、複数の触媒層を形成するには、スクリーン印刷などにより、高分子電解質膜または拡散層へ直接触媒層用インクを塗工する方法では、満足な結果が得られない。

本発明は、そのような要求にも応えるものである。

本発明は、前記触媒層が、厚み方向に不連続な複数の層からなる高分子電解質型燃料電池を提供する。

本発明の好ましい態様において、前記触媒層は、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する第1触媒層と、前記第1触媒層の上に形成された第2触媒層とを有し、第1触媒層の触媒成分は白金であり、第2触媒層の触媒成分は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウムおよび鉄からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属と白金である。この第2触媒層により、燃料ガス中に混入している一酸化炭素を浄化することができる。

そのような触媒層を形成する好ましい方法は、化学的に不活性な第1の基材上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、化学的に不活性な第2の基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第1の触媒層を水

素イオン伝導性高分子電解質膜の表裏両面に転写する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の第1の触媒層上に前記第2の触媒層を転写する工程を有する。

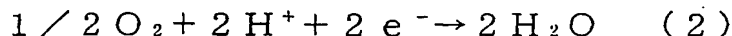
触媒層を形成する他の好ましい方法は、化学的に不活性な基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第2の触媒層上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、および前記第1および第2の触媒層を水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写する工程を有する。

以下、本発明の実施の形態を図を用いて説明する。

実施の形態 1

図1に理想的に設計された電極のモデルの概略図を示した。電極1の触媒層2は、触媒の微粒子3を担持した導電性炭素粒子4と、炭素粒子4の表面を被覆した高分子電解質5とを含み、炭素粒子は、ガス通路を十分に確保した状態で、相互に均一に密着している。触媒層2をこのような構成にすることで、水素や液体燃料などの燃料ガスと酸素などの酸化剤ガスとの供給路となるガスチャネル7と、含水した高分子電解質5が形成するプロトンチャネル8と、炭素粒子相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルを、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中9はガス拡散層、10は高分子電解質膜である。

アノードでは、次式(1)で表される反応により、またカソードでは、式(2)で表される反応により、水素と酸素の供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズに広範囲で行われる。



このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現できる。

図1中の炭素粒子4は、前述のようにその形状が、一次粒子が融着状に結合したアグリゲート構造、または物理的ないし単に二次的に絡み合っ生じたアグロメレート構造をもっている。燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、10～50nmの一次粒子からなるアグリゲート構造がさらに凝集した100～1000nmのアグロメレート粒子を形成する。図1の炭素粒子4は、アグロメレート粒子となる。

図2に、上述のアグロメレート粒子と高分子電解質との関係を概念的に示した。図3は従来の構造を示したものである。従来の構造では、燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、10～50nmの一次粒子21からなるアグリゲート構造が、さらに凝集した100～1000nmのアグロメレート粒子22を形成しており、10nm～200nmの細孔23を有する。従来用いられている重合度約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質26を用いた場合には、その高分子のサイズが40～1000nmであるため、アグロメレートの粒子22の細孔23よりも比較的大きく、細孔の内部に担持された多くの触媒粒子25と接触できない。

一方、図2に示した本発明の構成では、高分子電解質24の分子量や重合度が小さいため、その高分子電解質のサイズが5～40nmと小さく、アグロメレート粒子22内部の40～200nmの細孔23に入り込むことが可能となり、触媒25と接触することができる。従って、従来よりも飛躍的に触媒の反応面積が増大し、燃料電池の放電特性を向上

することができる。

さらに、アグロメレートの細孔が5～100nmの炭素粒子を上記本発明の高分子電解質と組み合わせて用いることにより、より小さい領域のアグロメレートや一次粒子の細孔内の触媒粒子にも高分子電解質が接触できる。よって、従来反応に寄与していなかった触媒を反応の活性点として機能させることができるため、反応面積が増大してより高い性能を発揮する。

実施の形態2

図4に、本発明で用いる炭素粒子の一次粒子と高分子電解質の関係の概念図を示した。炭素粒子の多くは、図4のように、一次粒子31にも細孔33を持っている。触媒粒子35は、粒子径が1～5nmである。そのため、一次粒子31の細孔33の内部にも触媒粒子35が充分担持される。しかし、図5の(a)の様に、高分子電解質36の粒子径がその細孔33より大きいと、細孔33に高分子電解質36が入り込めないため、細孔33内の触媒35との接触がなく、その触媒は反応に寄与しない。従って、図5の(b)の様な、一次粒子に細孔を持たない炭素粒子の方が無駄な触媒が少ない。

一方、図4の様な本発明の構成の場合は、炭素粒子31の有する1～10nmの細孔33よりもサイズの小さい高分子電解質34を用いることによって、細孔内部の触媒35と高分子電解質34との接触が可能となり、従来反応に寄与していなかった触媒を反応の活性点として機能させることができるため、反応面積が増大してより高い性能を発揮できる。

実施例1

撥水剤（ダイキン製：ルブロンLDW-40）に、炭素粒子（電気化

学工業製：デンカブラック）を、乾燥重量として10～70重量％混合することで、撥水層インクを作成した。これを電極の基材となるカーボンペーパー（東レ製：TGPH060H）の一方の面に塗工し、熱風乾燥機で350℃で加熱乾燥することによりガス拡散層を形成した。

次に、触媒層用インクを作成した。まず、35nmの平均一次粒子径を持つアセチレンブラック粉末（電気化学工業製：デンカブラック）に、平均粒径約30Åの白金粒子を重量比50：50の割合で担持させた。これをカソードの触媒とした。また、前記と同じアセチレンブラックに、平均粒径約30Åの白金粒子とルテニウム粒子とを、重量比50：25：25の割合で担持させた。これをアノードの触媒とした。

これらの触媒粉末をイソプロパノールに分散させた液に、パーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー（平均分子量50万、平均重合度500）のエチルアルコール分散液を混合し、カソード側の触媒ペーストおよびアノード側の触媒ペーストを作成した。触媒粉末とパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの重量比は、いずれも96：4とした。

これらのペーストを前述のガス拡散層の片面、および外寸が20cm×32cmの水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社製：ナフィオン112）の両面に塗布した。そして、同じペーストを塗布した面同士が重なるように、電解質膜を一对のガス拡散層で挟み込み、ホットプレス法を用いて加圧、加熱して両者を接合することで、MEAを得た。このとき、電解質膜の大きさを、ガス拡散層より一回り大きくして、端部でガス拡散層同士が電氣的に短絡することを防止した。

次に、前記のMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜の外周部に、ゴム製のガスケット板を接合し、冷却水、燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。

外寸が20 cm×32 cm、厚みが1.3 mmの樹脂含浸黒鉛板からなる導電性セパレータ板を準備した。セパレータ板には、MEAの冷却水、燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴と連通する冷却水、燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。また、セパレータ板のカソードおよびアノードと対向する面には、深さが0.5 mmのガス流路用の溝を形成した。これらのセパレータ板とMEAとを交互に積層して100セル積層の電池スタックを組み立てた。ただし、2セル毎に、前記のセパレータ板に代わり、背面にそれぞれ冷却水の流路を有するカソード側セパレータ板およびアノード側セパレータ板を挿入して、冷却部を構成した。電池スタックの両端部には、ステンレス鋼製の集電板、電気絶縁材料からなる絶縁板、および端板を配し、端板同士を締結ロッドで固定した。締結圧はセパレータ板の面積当たり15 kgf/cm²とした。このようにして作成した燃料電池をAとする。

実施例 2

本実施例では、触媒担持用カーボンとして、30 nmの平均一次粒子径を持つ導電性カーボン粒子であるケッチェンブラックEC（オランダ国、AKZO Chemie社）を用いて、燃料電池を作成した。これ以外の構成および製造方法は、実施例1と同じである。この燃料電池をBとする。

また、触媒担持用カーボンとして30 nmの平均一次粒子径を持つ導電性カーボン粒子であるケッチェンブラック600JD（オランダ国、AKZO Chemie社）を用いて、同様の燃料電池を作成した。この燃料電池をCとする。

比較例 1

実施例 1 では、触媒ペーストを作るとき、パーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー（平均分子量 50 万、平均重合度 500）を用いた。比較例では、この代わりに、平均重合度が 1000 のパーフルオロカーボンスルホン酸（米国アルドリッチ社製：ナフィオン）を用いた。これ以外の構成および製造方法は、実施例 1 と同である。比較例 1 の燃料電池を X とする。

また、同じく触媒層の構成要素である水素イオン伝導性高分子電解質に、平均重合度が 1000 のパーフルオロカーボンスルホン酸（米国アルドリッチ社製：ナフィオン）を用いた他は、実施例 2 の燃料電池 B と同様にして燃料電池を作成した。これを比較例の電池 Y とする。

特性の評価

以上の各燃料電池の特性を、以下の方法で評価した。

燃料電池を 75℃ に保持し、アノードに純水素ガスを 60～70℃ のバブラーを通して供給し、カソードに空気を 45～70℃ のバブラーを通して供給した。燃料ガスの利用率を 70%、空気の利用率を 40% とした。図 6 に電流密度と単セル当たりの電圧との関係を示す。

また、燃料にメタノールを用いたときの特性も評価した。アノードに液体燃料の代表例として 2 mol / l のメタノール水溶液を温度 60℃ で供給し、カソードに空気を 45～70℃ のバブラーを通して供給し、電池温度 75℃、空気利用率 40% の条件で、直接型メタノール燃料電池としての放電試験をした。その結果を図 7 に示した。

図 6 に示すように、燃料電池 A、B、C、X、および Y の電流密度 300 mA / cm² における単電池電圧は、それぞれ 712 mV、768 mV、791 mV、578 mV、および 612 mV であった。

本発明による燃料電池 A、B、および C で用いた高分子電解質は、分

子量および重合度が比較例で用いたものに比べて小さく、その結果、分子サイズが小さい。このため、図2に示した様に、炭素粒子のアグロメレート内部の触媒も有効に反応に寄与させることができ、比較例の電池XおよびYに比べて、高い放電特性を示した。また、電池Aに比べて電池BおよびCがより高い放電特性を示した。これは、図4に示したように、炭素粒子の一次粒子内部の細孔に担持された触媒も有効に反応させることができたことによる。

図7は、電池A、BおよびXの液体燃料電池としての放電特性を示す。電流密度 200 mA/cm^2 における電池A、BおよびXの単電池電圧は、それぞれ 704 mV 、 743 mV 、及び 518 mV である。

図7から明らかなように、図6に示した水素-空気燃料電池の効果は、液体燃料電池にも同様に表れている。

実施例3

アグロメレート構造の細孔が $5 \sim 100 \text{ nm}$ にピークを持つ炭素粒子の代表例として、米国Cabot社製のVulcan XC-72R及びBlack pearls 2000、米国Columbian carbon社製のConductex 975、電気化学工業（株）製アセチレンブラックである品番AB1、AB2、AB3、およびAB18を用い、実施例1と同様にして燃料電池を作成した。これらの炭素粒子をそれぞれ記号f、g、h、i、j、k、およびlで表す。これらの電池を実施例1と同一の方法で評価したところ、電池Aと同様の優れた特性を示した。

以上の電池に用いた各種の炭素粒子の細孔分布を、Micromeritics社製AutoPore 9220を使用して水銀圧入法で測定した。その結果を図8に示した。また、図9より

得られた細孔径のピークと、比表面積とを表 1 に示した。電池 B、C および X に用いた炭素粒子をそれぞれ記号 b、c および x で表す。

表 1

炭素粒子	電池番号	比表面積 (m ² /g)	細孔径のピーク (nm)
デンプラック	x	58	200
AB3	k	135	40
AB2	j	209	70
AB1	i	373	70
AB18	l	835	25
Vulcan XC-72R	f	254	80
Black pearls 2000	g	1480	15
Conductex 975	h	250	60
Ketjen Black EC	b	800	40
Ketjen Black 600 JD	c	1270	50

図 8 および表 1 に示したように、炭素粒子の違いによって細孔の分布状態が大きく異なる。比較例の炭素粒子 x が従来の高分子電解質のアイオノマーが分布する領域（40～1000 nm）に細孔のピークが存在するのと比較して、本発明の実施例で用いたものは、いずれも 5～100 nm に細孔のピークが存在している。これにより、実施の形態 1 に説明した作用効果が確認された。

また、上記の炭素粒子の細孔分布を、Carloerba 社製の Sorptomatic 1800 を使用して、窒素吸着法（BJH 法）で測定した。その結果を図 9 に示した。図 9 において、炭素粒子の細孔のほとんどは直径 10 nm 以下である。炭素粒子の一次粒子径は 10～50 nm であるので、細孔のほとんどは一次粒子表面に存在する。また、実施例に用いた比表面積の大きい炭素粒子ほど細孔容積が大きい結果となったことから、表面積の大半は直径 10 nm 以下の細孔からなる。このため、これらの細孔が多く存在する炭素粒子ほど触媒金属粒子

は細孔の内部に担持される。従って、比較例の電池Xに用いた炭素粒子は、実施の形態2で説明した図5の(b)のように、触媒の担持面積が小さく、総反応面積が小さい。また、炭素粒子c、b、l、i、jおよびkは、1～10 nmの細孔よりもサイズの小さい高分子電解質を用いることによって、図4のように、細孔内部の触媒と高分子電解質との接触が可能となった。従って、従来、反応に寄与していなかった触媒を反応の活性点として機能させることができるため、反応面積が増大してより高い性能を発揮した。

上述の実施例で用いたパーフルオロスルホン酸ポリマー系高分子電解質を、スルホン酸基を有する芳香族系および脂肪族系ポリマーに変え、これ以外は同一の構成で電池を作成し、同一の条件で評価した。その結果、高分子電解質の分子量、重合度、粒子径、ならびに炭素粒子の細孔構造の相関に関して、上述と同様の結果が得られた。

スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーおよび脂肪族系の代表例として、ポリチオフェニレンスルホン酸とポリアニリンの複合ポリマ、ポリジフェニルアミン、ポリフェニレン誘導体 {ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)}、ポリ(ベンズイミダゾール)-ブタンスルホン酸、ポリ(サイラミン)、スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックコポリマー、ポリエーテルエーテルケトンなどを用いた。

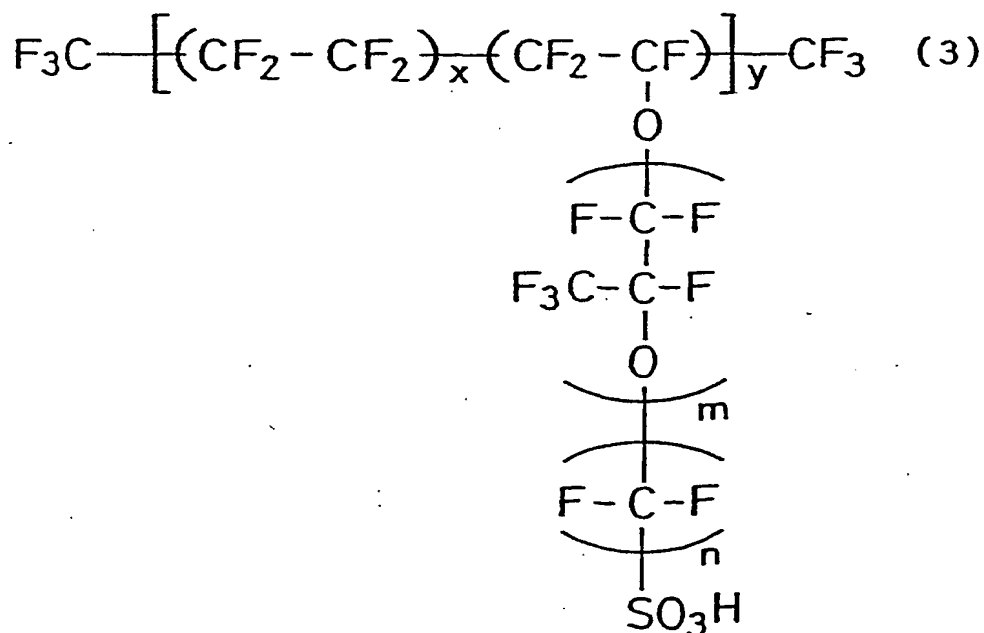
上記実施例の高分子電解質は、フッ素系材料より汎用性のある種々のプロセスで作成可能であるので、材料コストが安いという利点がある。使用済み燃料電池を分解処理する場合、焼成による触媒金属回収工程などでフッ酸等の非常に腐食性のある分解生成物が発生しないため、リサイクルしやすく、そのコストも低減できるという利点を有する。従って、材料の製造から分解・リサイクルまでの総コストが低減できる。

上記実施例においては、燃料の一例として水素とメタノールを用いたが、水素は改質水素として炭酸ガスや窒素、一酸化炭素などの不純物を含む燃料においても同様の結果が得られ、メタノールの代わりにエタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られる。また、液体燃料はあらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

本発明の高分子電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用も効果がある。

実施例 4

まず、10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する炭素粒子として、カーボンプラック粉末、水素イオン伝導性高分子電解質として次式(3)に示す化学構造を持つパーフルオロスルホン酸をそれぞれ用いた。ただし、式(3)において、 $m=1$ 、 $n=2$ 、 $5 \leq x \leq 13.5$ 、 $y=1000$ である。



カーボンブラック粉末 20 重量部に、9 wt % の水素イオン伝導性高分子電解質を分散したエタノール 80 重量部をボールミル混合し、電極作成用インクを調製した。次に、9 wt % の水素イオン伝導性高分子電解質を分散したエタノールを平滑なガラス基板上にキャストし、乾燥することで平均膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ の水素イオン伝導性高分子電解質膜を得た。

次に、この水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、平均繊維径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のカーボン繊維からなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質カーボン織布を張り合わせ、この多孔質カーボン織布上に電極作成用インクをスクリーン印刷した。こうして、水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、多孔質カーボン織布、炭素粒子および水素イオン伝導性高分子電解質からなる膜／電極接合体を得た。この膜／電極接合体を、 120°C の飽和水蒸気雰囲気中で 1 時間熱処理することにより、電極層中の水素イオン伝導経路を十分に発達させた。

ここで、式 (3) に示した水素イオン伝導性高分子電解質は、 100°C 以上程度の比較的高温の湿潤雰囲気下で熱処理を行うと、水素イオン伝導経路である親水チャンネルが発達し、逆ミセル構造を形成する。

次いで、前記膜／電極接合体を、 0.1 M の塩化白金酸水溶液中に浸漬し、対極として白金板を使用して、前記膜／電極接合体の電極部分に多孔質カーボン織布を集電体としてマイナスの電位を印加し、

10 mA/cm^2 の定電流密度で電解還元を行った。

このとき、前記膜／電極接合体の電極を構成する炭素粒子表面に形成されている水素イオン伝導性高分子電解質には、図 10 に示すように、水素イオン伝導経路が形成されており、この部分に式 (3) で示したスルホン酸基が逆ミセル構造を形成して水素イオン伝導性を呈する。従って、前記膜／電極接合体を塩化白金酸水溶液に浸漬すると、水素イオン伝導性高分子電解質中の水素イオン伝導経路に存在するスルホン酸基の

プロトンと白金イオンがイオン交換し、さらに電解還元することで、水素イオン伝導経路中の炭素粒子表面に選択的に金属白金が析出する。

また、場合によっては、白金イオンは、水素イオン伝導性高分子電解質のスルホン酸基のプロトンとイオン交換することなく、水素イオン伝導経路が存在する炭素粒子の表面に、還元されて直接析出する。

いずれにしても、本発明の手法によって、高分子電解質の水素イオン伝導経路が存在する部分の炭素粒子の表面に、電極反応用触媒を選択的に付着させることができる。また、前記のような低電流密度での電解還元によると、電解時間を制御することにより、触媒の担持量を制御することができる。こうして付着した触媒粒子は、高分子電解質の水素イオン伝導経路に面しているから、触媒を担持した炭素粒子に高分子電解質を接合した従来の電極と比較して、触媒の利用率が大きく向上する。

次に、前記膜／電極接合体を、0.1 M 硫酸水溶液に浸漬し、水素イオン伝導経路内のスルホン酸基とイオン交換した未反応の白金イオンを再度プロトンとイオン交換した後、十分にイオン交換水で洗浄し、風乾した。続いて、一方の電極面だけを、0.1 M 硝酸ルテニウム水溶液に浸漬し、塩化白金酸水溶液に浸漬した場合と同様の手法で、電解還元して、前記膜／電極接合体の一方の電極面にのみ金属ルテニウムを析出させた後、イオン交換水で十分に洗浄した。

さらに、この膜／電極接合体を、空気雰囲気中において120℃で熱処理して、前記膜／電極接合体の一方の面に担持した白金とルテニウムを合金化させ、この面をアノード用電極触媒とした。なお、電解により白金およびルテニウムを析出させる時間を調整しながら、白金とルテニウムの析出を数回繰り返すことにより、熱処理を省略しても、白金とルテニウムを十分合金化させることができる。

このようにして、外寸が20 cm×32 cmの水素イオン伝導性高分

子電解質膜の表裏両面に、触媒を担持した炭素粒子を含む外寸が
16 cm × 20 cmの電極が接合された膜／電極接合体を得た。この膜
／電極接合体をイオン交換水で十分に洗浄した。電極中に含まれる白金
量は0.03 mg / cm²となるよう調整した。電極触媒層の平均厚みは
10 μmであった。

一方、拡散層となるカーボンペーパーを撥水処理した。外寸16 cm
× 20 cm、厚み360 μmのカーボン不織布（東レ製、TGP-H-
120）を、フッ素樹脂の水性ディスパーション（ダイキン工業製、ネ
オフロンND1）に含浸した後、これを乾燥し、380℃で30分加熱
することで、撥水性を与えた。さらに、このカーボン不織布の一方の面
に、導電性カーボン粉末と撥水剤であるPTFE微粉末を分散させた水
を混合して作成したペースト状インクをスクリーン印刷法をもちいて塗
布することで撥水層を形成した。撥水層の一部は、カーボン不織布の中
に埋まり込んでいた。

次に、膜／電極接合体に、一对の拡散層をその撥水層を塗布した面が
電解質膜の側に接するようにホットプレスで接合して、MEAを作製し
た。このMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜の外周部には、ゴム
製のガスケット板を接合し、冷却水、燃料ガス及び酸化剤ガス流通用の
マニホールド穴を形成した。

このMEAに、実施例1と同様の導電性セパレータ板を組み合わせて、
実施例1と同様の100セル積層の電池スタックを作成した。

こうして作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、80℃に保
持し、アノードに75℃の露点となるよう加湿・加温し、一酸化炭素濃
度を50 ppm以下に低減したメタンの水蒸気改質ガスを、カソードに
50℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。そ
の結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、98 Vの電池開放電圧

を得た。

この電池を燃料利用率 85%、酸素利用率 60%、電流密度 $0.7 \text{ A} / \text{cm}^2$ の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000 時間以上にわたって約 14.6 kW ($65 \text{ V} - 224 \text{ A}$) の電池出力を維持することが確認された。

比較のために、従来法による触媒層を有する電極を備えた高分子電解質型燃料電池を作成した。すなわち、カーボンブラック粉末に平均粒径約 25 Å の白金粒子を重量比 50 : 50 の割合で担持させ、これに水素イオン伝導性高分子電解質のエタノール分散液を混合して、電極作成用インクを調製した。このように触媒金属の担持方法を変えた以外は本実施例と同様にして燃料電池を作製した。この電池は、触媒層中に含まれる白金量は $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は $1.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。上記と同条件において、8000 時間以上にわたって約 14.4 kW ($64.5 \text{ V} - 224 \text{ A}$) の電池出力を維持した。

このように、触媒層中に含まれる白金担持量が、従来製法による $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のものと、本実施例による $0.03 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のものが、ほぼ同一の性能と寿命特性を示している。従って、本発明によれば、白金利用率を大幅に向上し、白金担持量を約一桁低減できる効果のあることが立証された。

実施例 5

式 (3) において $y = 500$ とした他は実施例 4 と同様にして燃料電池を作製した。電極中に含まれる白金量は、 $0.02 \text{ g} / \text{cm}^2$ となるようにした。この電池は、同条件下で、約 14.8 kW ($66.1 \text{ V} - 224 \text{ A}$) の出力を示した。高分子電解質の分子量もしくは重合度を低

くすることによって、触媒層の炭素微粒子の細孔を有効に働かすことが可能となり、触媒金属粒子の粒径も小さくなって反応面積が増大した。その結果、触媒量がさらに約 33% 少ない電極においても同等以上の電池性能が得られる。

実施例 6

まず、10 nm 以上 150 nm 以下の一次粒子の粒径を有する炭素粒子として、カーボンブラック粉末を用いた。このカーボンブラック粉末を水蒸気雰囲気中において 400℃ の温度に 1 時間保持して、カーボンブラックの表面の少なくとも一部に、アニオン性官能基を付与した。アニオン性官能基は、主として水酸基およびカルボキシル基であることが確認された。アニオン性官能基を付与する手法としては、炭素粒子を空気雰囲気中で熱処理する方法、オゾン雰囲気中にさらす方法、紫外線を照射する方法、プラズマ処理する方法、酸に浸漬する方法等があり、これらの方法によっても同等の効果が得られる。

水素イオン伝導性高分子電解質としては、式 (3) に示した化学構造を持つパーフルオロスルホン酸を用いた。

アニオン性官能基を付与したカーボンブラック粉末 20 重量部を、9 wt % の水素イオン伝導性高分子電解質を分散したエタノール 80 重量部にボールミル混合し、乾燥した後、粉碎した。こうして、炭素粒子の表面にアニオン性官能基を付与した後、水素イオン伝導性高分子電解質を接合した粉末を得た。次に、この粉末を、飽和水蒸気雰囲気中において 120℃ で 1 時間熱処理し、水素イオン伝導経路を十分に発達させた。

次に、前記粉末を 0.1 M の塩化白金酸水溶液中に浸漬した。このとき、前記粉末を構成する炭素粒子表面に形成されている水素イオン伝導

性高分子電解質には、図 10 に示すように、水素イオン伝導経路が形成されており、この部分に式 (3) で示したスルホン酸基が逆ミセル構造を形成して水素イオン伝導性を呈する。

従って、前記粉末を塩化白金酸水溶液に浸漬すると、塩化白金酸水溶液中の白金イオンは、水素イオン伝導性高分子電解質中の水素イオン伝導経路に存在するスルホン酸基のプロトンとイオン交換し、このイオン交換が連鎖的に炭素粒子表面まで到達して、最終的には炭素粒子表面に存在するアニオン性官能基のプロトンとイオン交換するか、またはアニオン性官能基と反応して酸化白金化合物となる。

このようにして、炭素粒子表面の水素イオン伝導経路内に白金を固定した後、イオン交換水で十分に洗浄して、触媒を担持した粉末を得た。

次に、この触媒を担持した粉末を、2枚の白金板電極を浸漬した

0.1 M 硫酸水溶液に攪拌しながら混合し、攪拌を続けながら、2枚の白金電極間に電圧を印加し、 10 mA/cm^2 の定電流密度で電解還元を行った。

このとき、硫酸水溶液中を浮遊する触媒を担持した粉末がマイナス側の白金電極に接触した際、白金イオンが還元されて金属白金として炭素粒子表面に担持される。白金イオンを還元する方法としては、 100°C ~ 150°C 程度の還元雰囲気中で熱処理することによっても同様の効果を得られる。

次に、還元処理を行った、触媒を担持した粉末を乾燥した後、ブタノールとボールミル混合して、電極作成用インクを調製した。次に、

9 wt % の水素イオン伝導性高分子電解質を分散したエタノールを平滑なガラス基板上にキャストし、乾燥することにより、平均膜厚 $25 \mu\text{m}$ の水素イオン伝導性高分子電解質膜を得た。

次に、この水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、電極作成用イ

ンクをスクリーン印刷し、水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、触媒を担持した炭素粒子と水素イオン伝導性高分子電解質から構成された膜／電極接合体を得た。

このようにして、外寸が20 cm×32 cmの水素イオン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、触媒を担持した炭素粒子を含む外寸が16 cm×20 cmの電極が接合された膜／電極接合体を得た。電極中に含まれる白金量は0.03 mg/cm²、電極触媒層の平均厚みは10 μmであった。

この膜／電極接合体に、実施例4と同様の拡散層を組み合わせ、MEAを構成し、実施例4と同様にして100セル積層の電池スタックを作成した。この電池は、前記と同条件下で8000時間以上にわたって約14.7 kW (65.5 V－224 A)の電池出力を維持した。

実施例7

まず、2種の電極用インクを調製した。カーボン粉末に白金を重量比75：25の割合で担持させ、これに、水素イオン伝導性高分子電解質の5重量%分散液（アルドリッチ社製のナフィオン溶液）、溶媒としての2-プロパノールおよびテルピネオールを加え、ボールミル法により混合し、電極インクAを作製した。また、カーボン粉末に白金およびルテニウムを重量比25：25：50の割合で担持した。これに上と同じ水素イオン伝導性高分子電解質の分散液、2-プロパノールおよびテルピネオールを加え、先と同様に混合して電極インクBを作製した。

これらのインクを基材上に塗工して触媒層を形成した。基材には、厚み50 μm、幅250 mmのポリエステルフィルムを使用した。

図11は塗工装置を示す。ローラ61から繰り出される基材フィルム62は、支持ローラ63および64を経てローラ65に巻き取られる。

ローラ 6 3 と 6 4 との間には、塗料タンク 6 6、6 8 および乾燥室 6 7、6 9 が設けられている。塗料タンク 6 6 および 6 8 にはそれぞれ電極インク B および A が収容されている。

ローラ 6 1 から繰り出される基材フィルム 6 2 は、まず塗料タンク 6 6 のスリット状のノズルから吐出される電極インク B を塗工され、次の乾燥室 6 7 において乾燥される。続いて、塗料タンク 6 8 のスリット状のノズルから吐出される電極インク A を塗工され、次の乾燥室 6 9 において乾燥される。こうして、基材フィルム 6 2 の表面には、電極インク B からなる触媒層 B、および電極インク A からなる触媒層 A が形成される。

上記の塗工において、塗料タンクのノズルと基材または触媒層 B が塗工された基材とのギャップは $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 、送り速度は 1 m/分 に設定した。乾燥室 6 7 および 6 9 では、温度 100°C の熱風が風量 $10 \text{ m}^3/\text{分}$ で塗工部に送られる。

以上のようにして基材フィルム上に触媒層 B および A を順次形成した。同様にして、電極インク B のみを塗工して触媒層 B を、また電極インク A のみを塗工して触媒層 A をそれぞれ形成した。

以上の工程で作製したフィルムの触媒層の表面には、いずれもクラック等の発生は認められなかった。触媒層 B および A を形成したフィルムの断面の様子を観察した結果、図 1 2 に示すように、触媒層 A と触媒層 B の合計の厚みは約 $15 \mu\text{m}$ 、単独の触媒層の厚みは約 $8 \mu\text{m}$ であり、触媒層 A と触媒層 B は、わずかに混ざり合っている部分が見られるものの、基本的には、不連続な、分離された 2 層で構成されていた。

次に、触媒層 B および A を順次形成したフィルムと触媒層 A のみを形成したフィルムとで、高分子電解質膜（デュポン社製の N a f i o n 1 1 2）を挟み、ホットローラで加圧することによりそれぞれのフィル

ム上の触媒層を電解質膜上に転写し、電解質膜／電極接合体を作製した。接合温度は100℃、接合の加圧力は 3×10^7 Paであった。この電解質膜／電極接合体をIとする。

また、触媒層Bのみを形成したフィルムを2つ準備し、高分子電解質膜を挟んで先と同様にホットローラーを用いて触媒層Bを電解質膜上へ転写した。次いで、一方の側に、触媒層Aのみを形成したフィルムを配して、再度ホットローラーを用いて触媒層Bの上に触媒層Aを形成し、電解質膜／電極接合体IIを作製した。この電解質膜／電極接合体IIの断面を観察した。その結果、電解質膜の一方の側の触媒層Bと触媒層Aの境界は、触媒の混ざりあいがなく、不連続な2層から構成されていることが分かった。触媒層を転写した後の基材フィルム上には、触媒層の固形分の残存は認められず、転写はいずれも良好であった。

比較のために、以下のように、電極基材の拡散層上にスクリーン印刷法で電極インクB、および電極インクAを塗工し、電解質膜／電極接合体を作製した。

まず、所定の大きさのカーボンペーパーを印刷機にセットして、電極インクBを塗工した。用いたスクリーンは、ステンレス鋼製200メッシュのものである。電極インクBを塗工したカーボンペーパーを80℃に設定された乾燥器中で乾燥させた。こうして、触媒層Bをカーボンペーパー上に形成した。これを再度スクリーン印刷機にセットして、触媒層B上に、同様にして電極インクAを塗工し、乾燥させて、触媒層Aを形成した。これとは別に、先と同様の装置を用いて、カーボンペーパー上に触媒層Aのみを形成した。

触媒層BとAを形成したカーボンペーパーの断面を観察した結果、触媒層Aと触媒層Bの界面には各々の層が混ざり合った混合層が形成されているのが分かった。触媒層BおよびAを形成したカーボンペーパーと

触媒層 A のみを形成したカーボンペーパーにより高分子電解質膜を挟み、ホットプレスにより接合して、電解質膜／電極接合体Ⅲを作製した。

以上の電解質膜／電極接合体ⅠおよびⅡを所定の大きさに打ち抜き、カーボンペーパーおよびその周縁部に配したガスケットで挟み込み、単電池試験装置にセットした。電解質膜／電極接合体Ⅲは、カーボンペーパーの周縁部にガスケットを配し、単電池試験装置にセットした。そして、触媒層 B および A を有する電極をアノードにして、電池特性を調べた。アノードには露点が 75℃ となるように加湿・加温した改質模擬ガス（二酸化炭素 25%、一酸化炭素 50 ppm、水素バランスガス）を、カソードには露点が 60℃ となるように加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。電池温度を 80℃、燃料利用率を 80%、空気利用率を 40% にして電流－電圧特性を調べた。その結果を図 13 に示す。

図 13 より電解質膜／電極接合体Ⅱを用いた電池の特性がもっとも優れており、電解質膜／電極接合体Ⅲを用いたものはもっとも性能が低くなった。これは接合体Ⅲのアノード側では、本来、膜と接していない触媒層 B で一酸化炭素が効率よく酸化除去されるはずであるが、触媒層 B と触媒層 A の境界が混ざり合っているため、その効果が低下したものと考えられる。これに対して、接合体Ⅱは、アノード側の触媒層 B と触媒層 A の界面で、各々が混ざり合っていないため、触媒層 B で一酸化炭素を効率よく除去し、触媒層 A への影響を極力低くできたものと考えられる。また、接合体Ⅰでは、接合体Ⅱを用いたものよりも特性は少し劣っているが、触媒層の混合が接合体Ⅲに比べて非常に小さく、接合体Ⅲを用いたものよりも特性は良かった。ここでは示さなかったが、電極インク B の白金／ルテニウムを担持したカーボン粉末の代わりに、白金／パラジウム、白金／ロジウム、白金／ニッケル、白金／イリジウム、白金／鉄の組み合わせを担持したカーボン粉末を用いた場合にも白金／ルテニウ

ムを担持したカーボンと同程度の特性を示した。

ここに示した方法によれば、電解質膜・電極接合体の触媒層の多層化を実現することができる。また、従来考えられている多層化の方法よりも、より特性の高い高分子電解質型燃料電池を作製することができる。

実施例 8

まず、カーボン粉末に白金を重量比 75 : 25 の割合で担持させた。これに、水素イオン伝導性高分子電解質を 5 重量%含む分散液（アルドリッチ社製の N a f i o n 溶液）、溶媒の 2-プロパノールおよび酢酸ブチルを加え、ボールミル法により混合し、電極用インク C を作製した。このインクの粘度は、実施例 7 で使用した電極インク A、B よりも低く、せん断速度 100 (1/sec) の時に 10 (mPa・s) であった。

実施例 7 で使用した塗工装置を用いて、前記のインクを多孔性シート上に塗工して触媒層を形成した。多孔性シートは、太さ 50 デニールのポリエステル繊維の織布、同織布に撥水処理を施したもの、および実施例 7 で使用した通常のポリエステルフィルムを使用した。織布の厚みは約 0.1 mm である。電極インク C を塗料タンク 66 に入れ、基材の送り速度を 5 m/分にして、撥水処理しないポリエステル織布上に触媒層を形成した後、100℃の乾燥室で乾燥した。乾燥時間は、実施例 7 の 1.5 倍とした。塗工直後、電極インク中の溶媒成分は、速やかにポリエステル織布上に浸透した。この時、わずかに織布の裏側に触媒成分が浸透しているのが認められた。乾燥後の塗膜には、クラック等の発生は認められなかった。

撥水処理を施したポリエステル織布を用いた場合には、撥水処理していないものよりも触媒成分の浸透は少なく、塗膜の表面形状は良くなった。形成された触媒層の膜厚は共に約 10 μm であった。これに対して

ポリエステルフィルムに同様に塗工した場合には、電極インク中の溶媒成分がフィルム上に残るため、塗膜が不安定で、固着しにくく、乾燥後の触媒層には塗りムラが見られた。これは、塗料の粘度が低いため、塗工後の塗膜が形状を維持できなくなり、乾燥時に塗膜の偏りが生じたためと考えられる。

このようにして触媒層を形成した基材シートを各々2つ用意し、実施例7と同様にホットローラーを用いて、高分子電解質膜（N a f i o n 1 1 2）の両側に転写により接合し、電解質／電極接合体を作製した。基材シートにポリエステル繊維の織布、同織布に撥水処理を施したもの、および実施例7のポリエステルフィルムを使用して得た電解質膜／電極接合体をそれぞれIV、V、およびVIとする。接合条件等は実施例7と同じである。触媒層を転写した後の撥水処理しないポリエステル織布には、わずかに触媒インク固形分の残存が見られたが、撥水処理を施したものには、触媒インク固形分の残存はほとんど見られず、転写がより良好に行われていることが分かった。また、ポリエステルフィルムを用い場合は、触媒層の転写はうまく行うことができたが、塗膜形成時のムラがそのまま電解質膜側に転写されていた。

基材の多孔性シートとして、通気度が35secの多孔質ポリ四フッ化エチレンシートと通気度が5sec以下のポリエステル織布がラミネートされた複合シートを用いて上記と同様に電極インクの塗工を行った。通気度は、JIS規格の通気性試験（JIS P 8117）により、 645.16 mm^2 の面積の試料を空気100mlが通過するのにかかる平均秒数として示した。つまり、この値が高いほどガスの通気性が悪く、どちらかと言えば素材が緻密になっていることを示す。電極インク、塗工装置、塗工条件等は先に示したポリエステル織布を用いた場合と同じにした。塗工する面はポリエステル織布側とした。塗工直後、電極イン

ク中の溶媒成分は、速やかに表側のポリエステル織布に浸透したが、先のポリエステル織布を用いたときに見られたような裏面への触媒成分の浸透は全く見られなかった。これは裏面側の多孔質ポリ四フッ化エチレンシートの通気度が低く、素材が緻密になっているので、触媒成分が目止めされた形になったものと推察される。乾燥後の塗膜には、クラック等の発生は認められなかった。

このようにしてシート上に形成した触媒層を先と同様にホットローラーを用いて高分子電解質膜に転写して接合し、電解質膜／電極接合体Ⅶを作製した。触媒層転写後の複合シートのポリエステル織布上には、触媒インク固形分の残存は全く見られなかった。

以上の電解質膜／電極接合体Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、およびⅦを所定の大きさに打ち抜き、カーボンペーパーおよびその周縁部に配したガスケットで挟み込み、単電池試験装置にセットして電池特性を調べた。アノードに露点が75℃となるように加湿・加温した水素ガスを供給した他は実施例7と同じ条件で電流－電圧特性を測定した。その結果を図14に示す。電解質膜／電極接合体Ⅶを用いた電池の特性がもっとも優れていることが分かった。また、転写性の良好な順に電池特性も良くなっていることが分かった。

上記のように、適当な気体透過率を有する多孔性シート基材上に電極触媒層を形成する方法によると、触媒インク中の溶媒成分が塗工後速やかに多孔性シートに含浸し、半乾燥状態の、移動しない塗膜を形成することができる。これにより従来粘度調整のために用いられていたテルピネオールなどの粘度調整剤を用いる必要が無くなる。これにより、電池性能の低下も回避できる。また、低粘度のインクでも触媒層を形成することができ、溶媒の選択範囲が広がる。また、気体透過率の異なる多孔性シートの貼り合わせ品を用いることにより、基材中への触媒の入り込

みが無くなる。

産業上の利用の可能性

以上から明らかなように、本発明によれば、高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現することができる。

請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層を有する一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質、および触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記導電性炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に配置されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。
2. 導電性炭素粒子のアグロメレート構造の細孔が、5 nm以上で100 nm以下である請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 前記水素イオン伝導性高分子電解質が、前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されている請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
4. 前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔が、1 nm以上で10 nm以下である請求の範囲第3項記載の高分子電解質型燃料電池用電極。
5. 前記水素イオン伝導性高分子電解質が、分子量1万以上で50万以下である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。
6. 前記水素イオン伝導性高分子電解質は、主鎖の重合度10以上で500以下である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。
7. 前記触媒粒子が、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍において、前記炭素粒子の表面に

0. 5 nm以上5 nm以下の粒子として存在する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

8. 前記触媒層が、厚み方向に不連続な複数の層からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

9. 前記触媒層が、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する第1触媒層と、前記第1触媒層の上に形成された第2触媒層とを有し、第1触媒層の触媒成分は白金であり、第2触媒層の触媒成分は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウムおよび鉄からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属と白金である請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池。

10. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層からなる一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質および触媒金属を担持した炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されている高分子電解質型燃料電池。

11. 前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔が、1 nm以上で10 nm以下である請求の範囲第10項記載の高分子電解質型燃料電池。

12. 10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する導電性炭素粒子の少なくとも一部に、水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電性炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬し、前記導電性炭素粒子を負極として電解することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍における前記導電性炭素粒子の表面に白金

を含む触媒粒子を析出させる工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法。

13. 10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する導電性炭素粒子の表面の少なくとも一部に、アニオン性官能基を付与する工程、前記導電性炭素粒子の表面に水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電性炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍において、前記導電性炭素粒子の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法。

14. 化学的に不活性な第1の基材上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、化学的に不活性な第2の基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第1の触媒層を水素イオン伝導性高分子電解質膜の表裏両側に転写する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の第1の触媒層上に前記第2の触媒層を転写する工程を有する請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

15. 化学的に不活性な基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第2の触媒層上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、および前記第1および第2の触媒層を水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写する工程を有する請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

16. 化学的に不活性な基材が、多孔性シートである請求の範囲第14

または 1 5 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

1 7. 化学的に不活性な基材が、撥水処理されている請求の範囲第 1 4
または 1 5 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

1 8. 化学的に不活性な基材が、気体透過率の異なる 2 種類以上のシー
トの積層体からなる請求の範囲第 1 4 または 1 5 項記載の高分子電解質
型燃料電池の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2001年12月11日(11.12.01)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
12及び13は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

0. 5 nm以上5 nm以下の粒子として存在する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

8. 前記触媒層が、厚み方向に不連続な複数の層からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

9. 前記触媒層が、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する第1触媒層と、前記第1触媒層の上に形成された第2触媒層とを有し、第1触媒層の触媒成分は白金であり、第2触媒層の触媒成分は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、イリジウムおよび鉄からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属と白金である請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池。

10. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層からなる一対の電極、前記電極の一方に燃料ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板、並びに前記電極の他方に酸化剤ガスを供給するガス流路を有する導電性セパレータ板を具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質および触媒金属を担持した炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記炭素粒子の一次粒子の細孔内に配置されている高分子電解質型燃料電池。

11. 前記導電性炭素粒子の一次粒子の細孔が、1 nm以上で10 nm以下である請求の範囲第10項記載の高分子電解質型燃料電池。

12. (補正後) 10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する導電性炭素粒子の少なくとも一部に、水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電性炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬し、前記導電性炭素粒子を負極として電解することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍における前記導電性炭素粒子

の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する請求の範囲第1項または第2項記載の高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法。

13. (補正後) 10 nm以上150 nm以下の一次粒子の粒径を有する導電性炭素粒子の表面の少なくとも一部に、アニオン性官能基を付与する工程、前記導電性炭素粒子の表面に水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電性炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍において、前記導電性炭素粒子の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する請求の範囲第1項または第2項記載の高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法。

14. 化学的に不活性な第1の基材上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、化学的に不活性な第2の基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第1の触媒層を水素イオン伝導性高分子電解質膜の表裏両側に転写する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の第1の触媒層上に前記第2の触媒層を転写する工程を有する請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

15. 化学的に不活性な基材上に、第2の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第2の触媒層を形成する工程、前記第2の触媒層上に、第1の触媒粒子と水素イオン伝導性高分子電解質とを含むインクを塗布して第1の触媒層を形成する工程、および前記第1および第2の触媒層を水素イオン伝導性高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写する工程を有する請求の範囲第8項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

FIG. 1

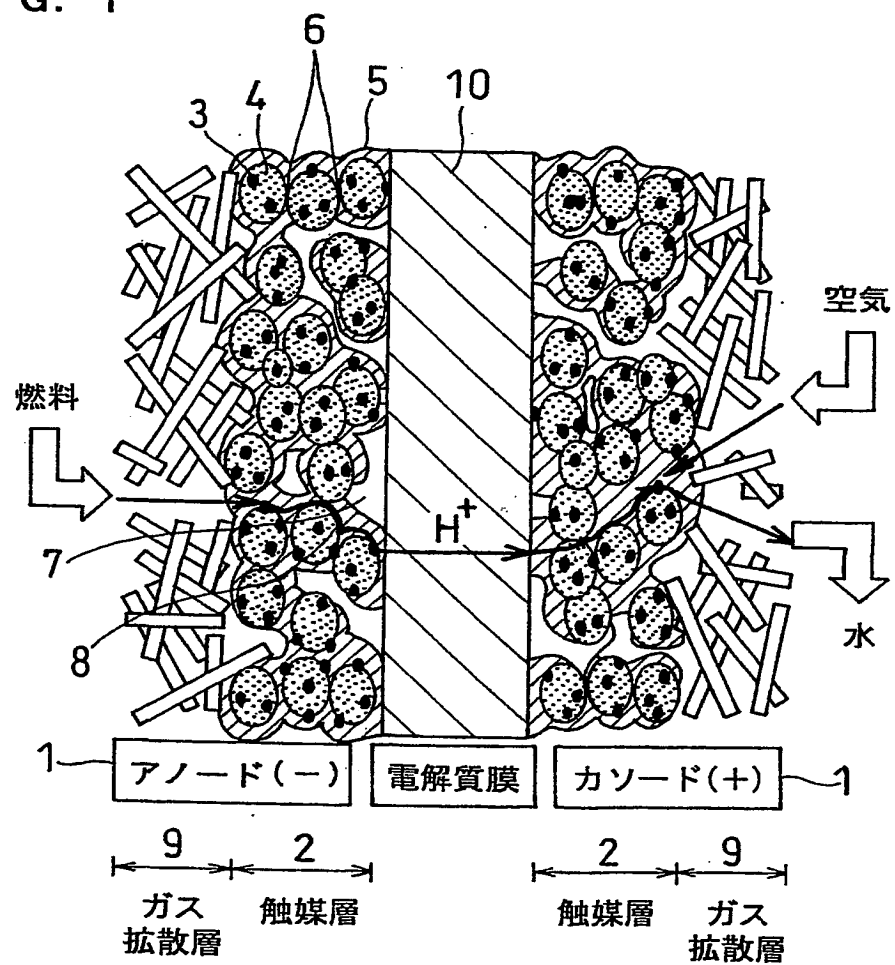


FIG. 2

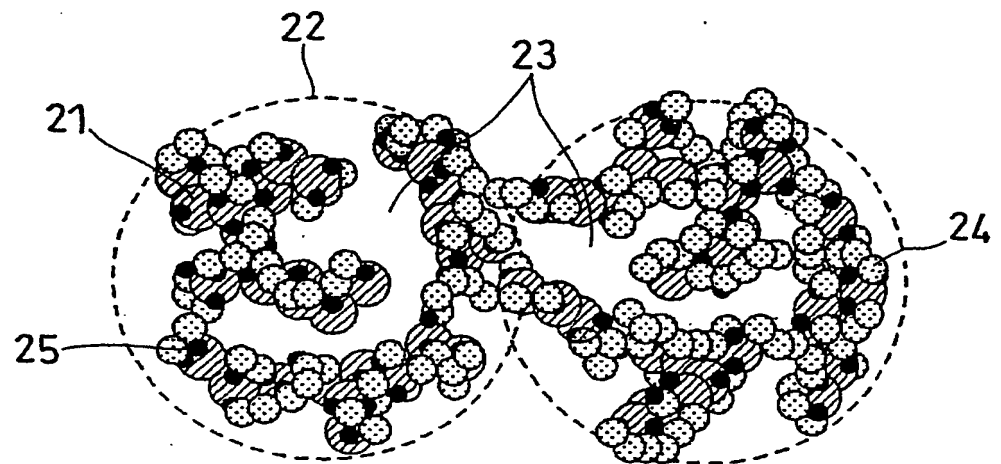
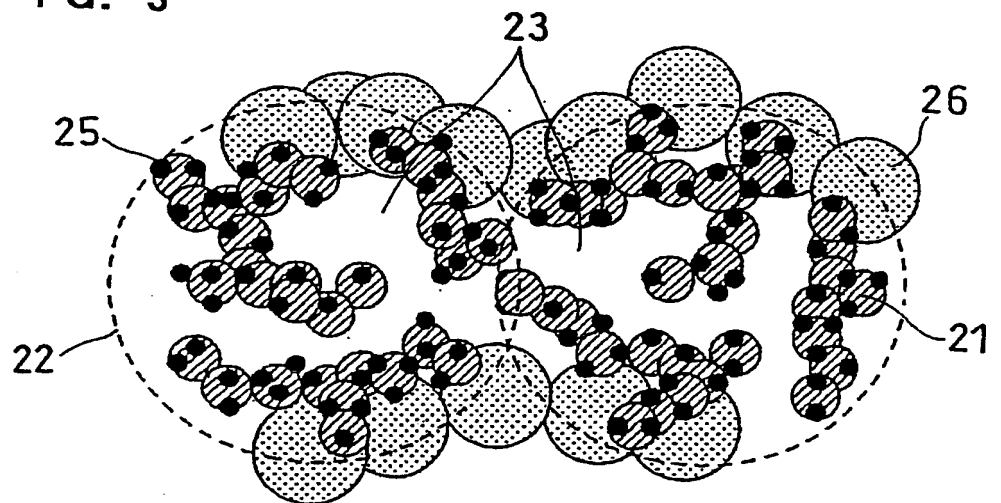


FIG. 3



3/11

FIG. 4

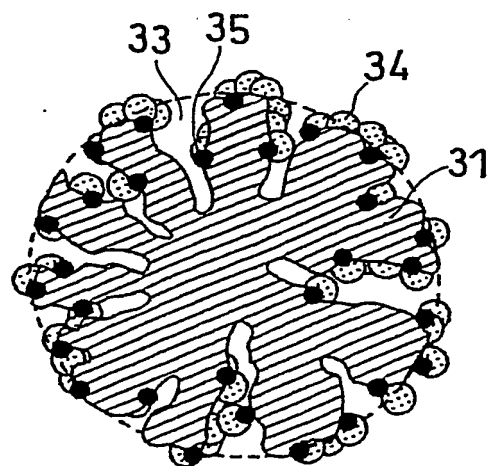
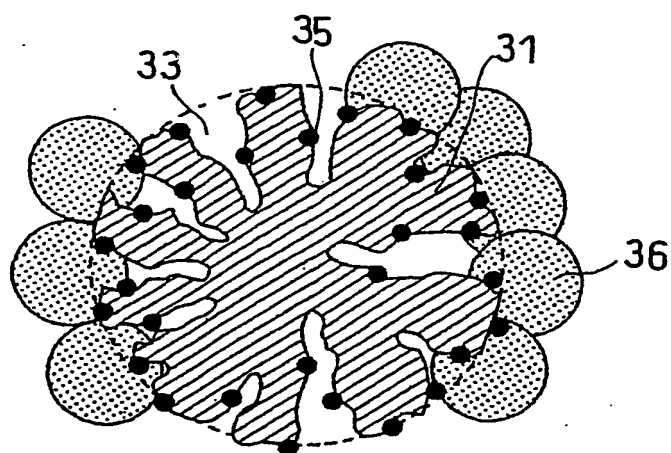
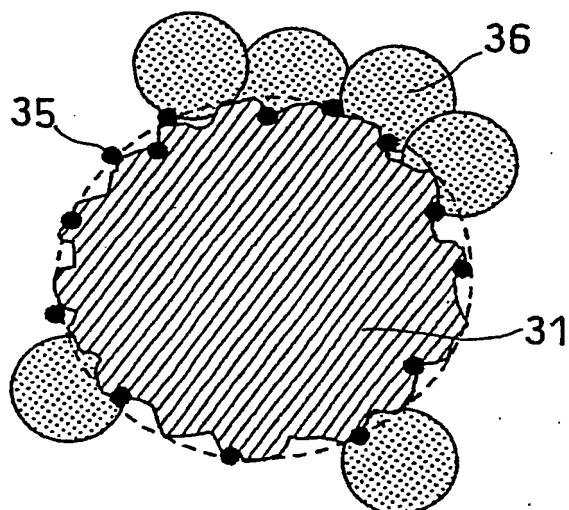


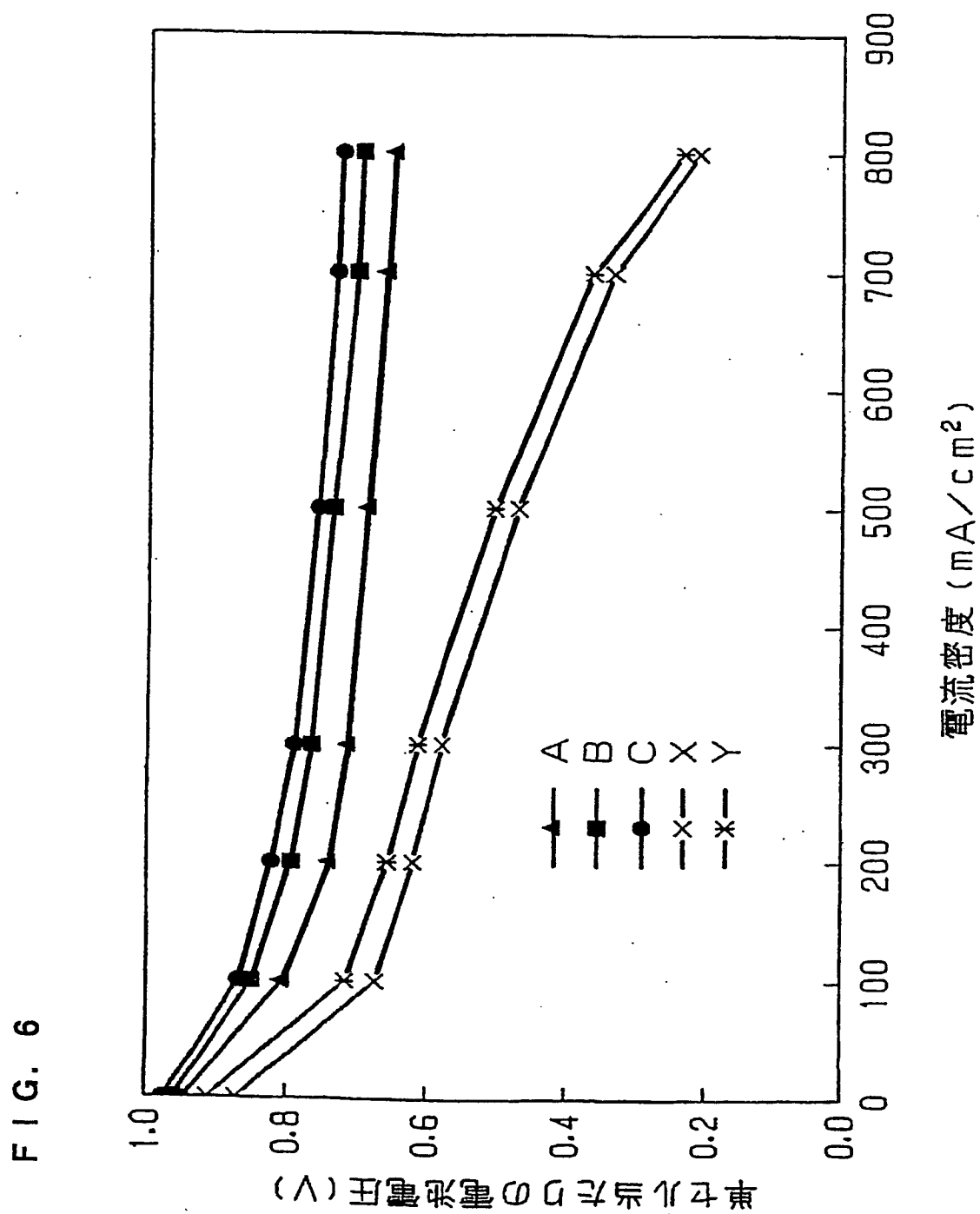
FIG. 5

(a)



(b)





5/11

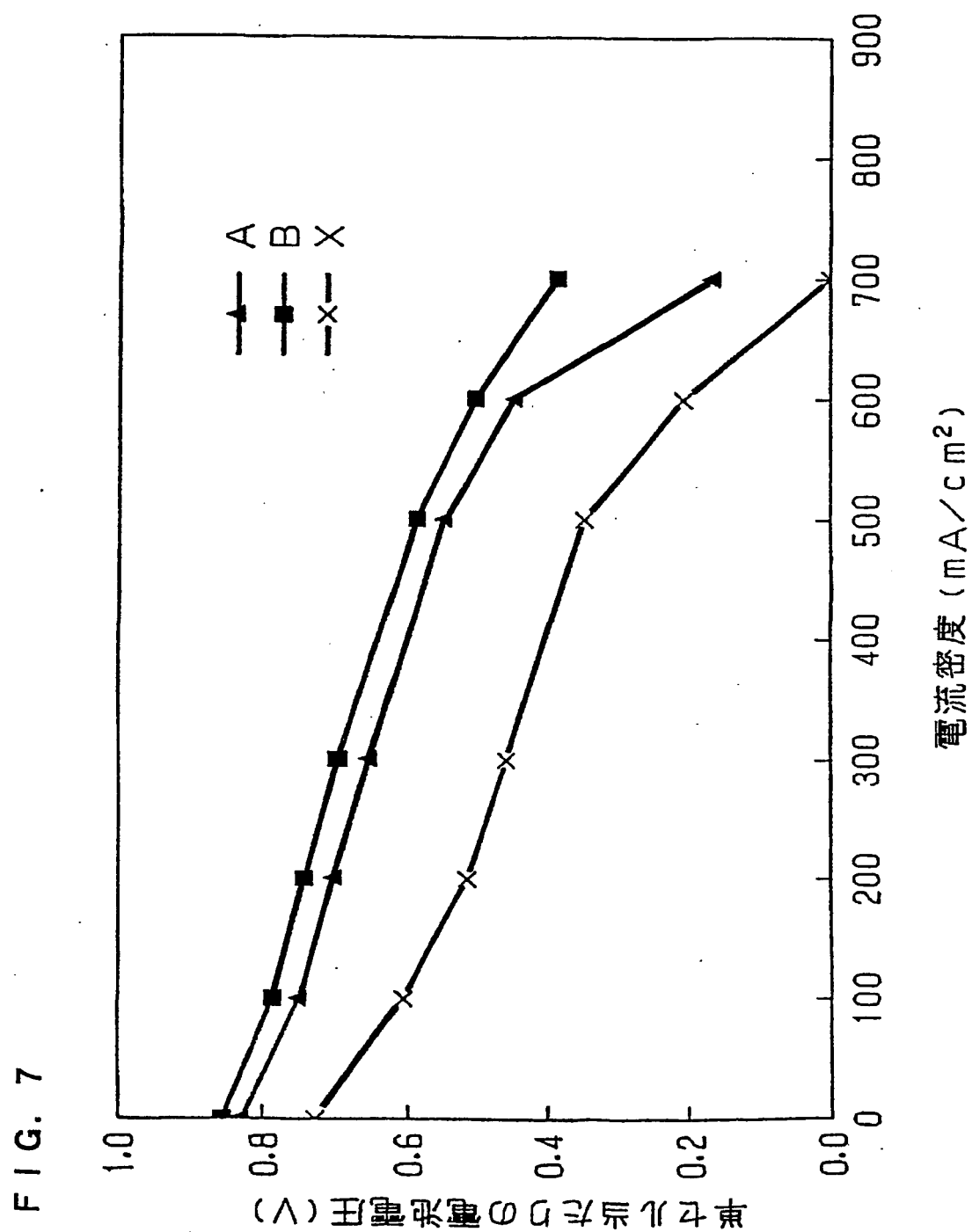


FIG. 8

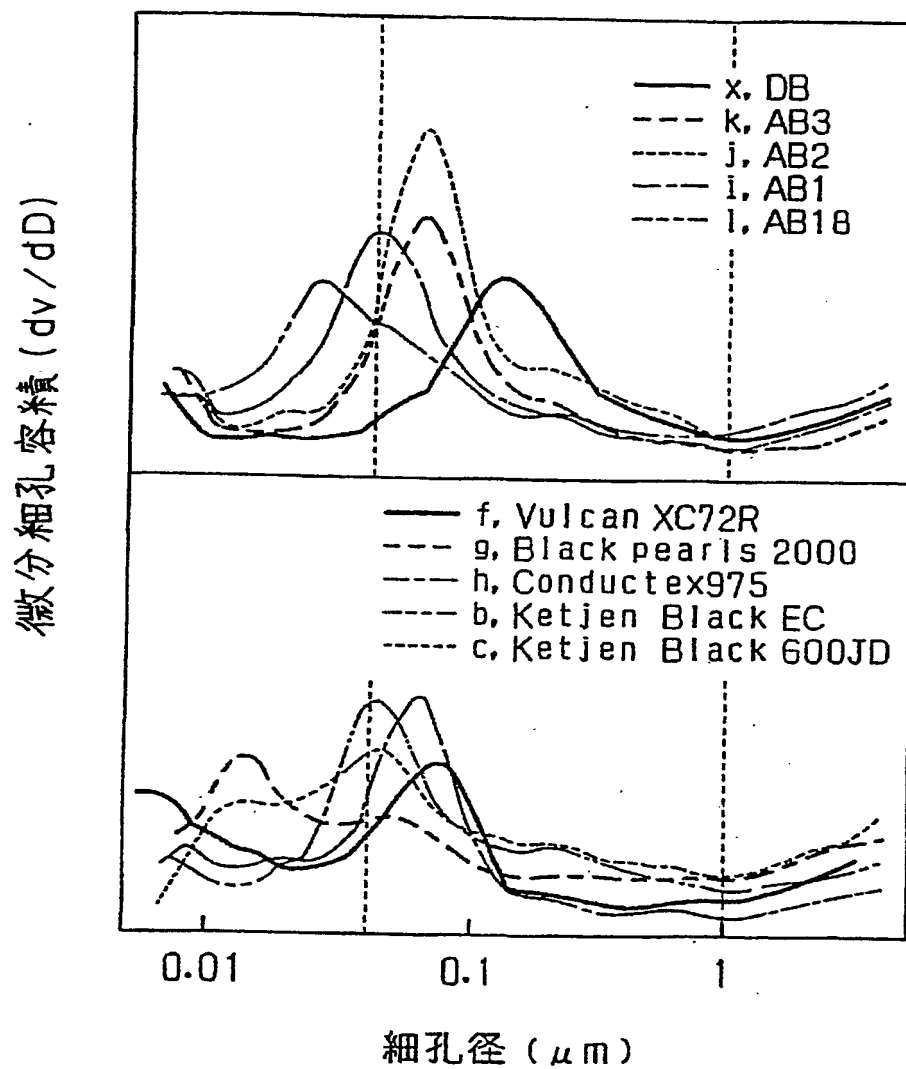
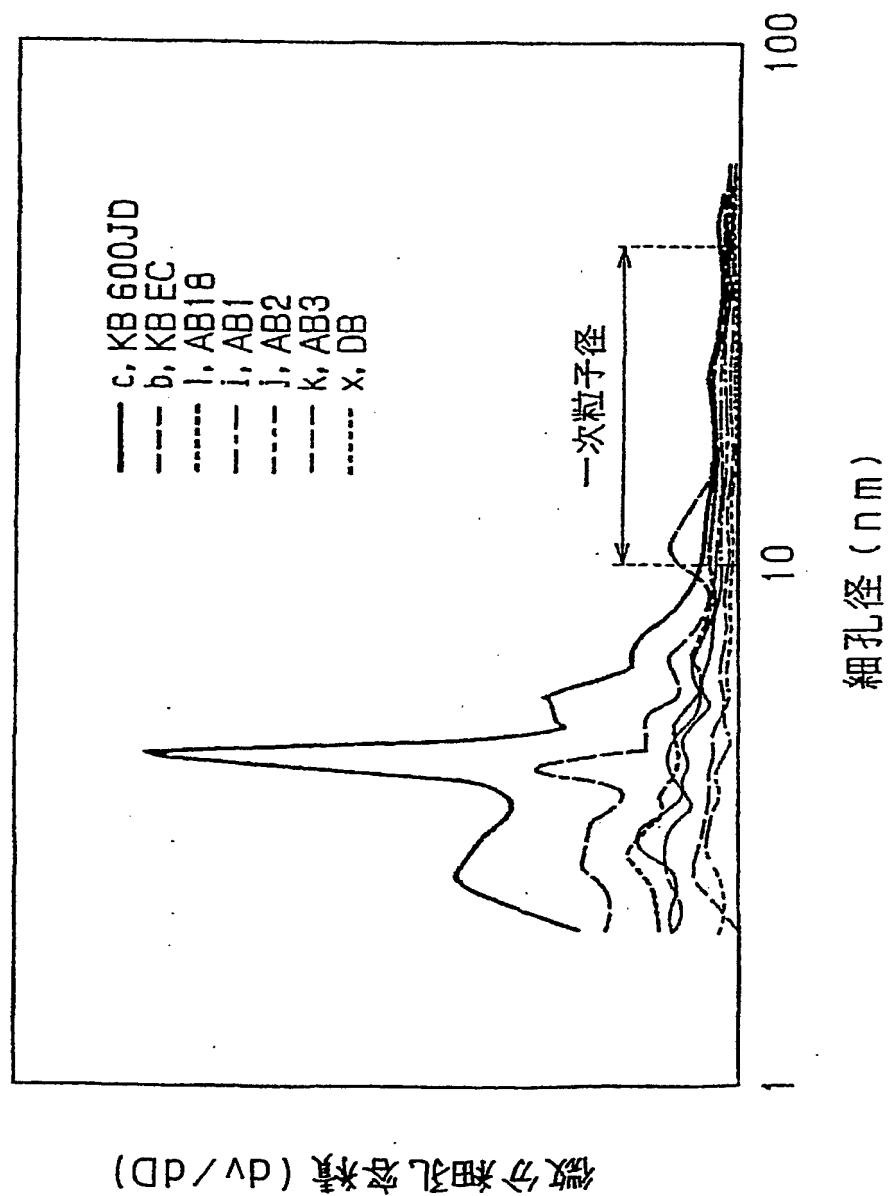
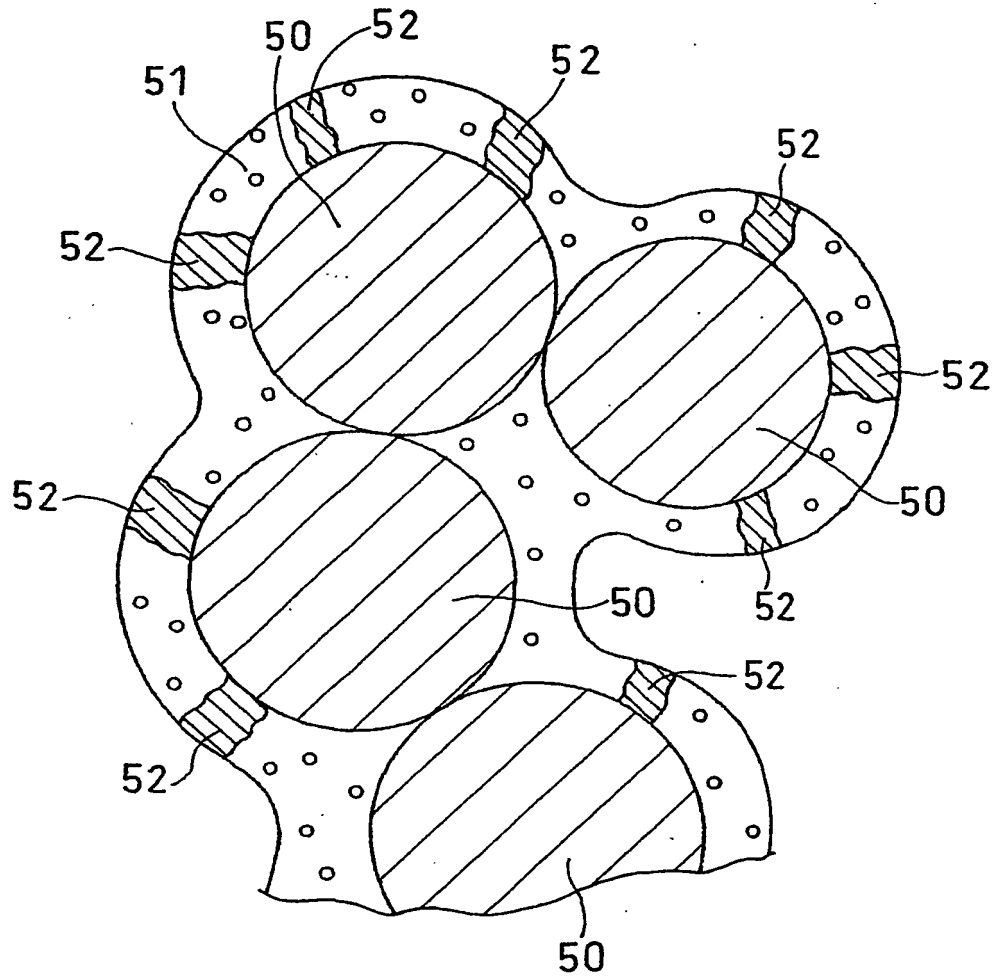


FIG. 9



8/11

FIG. 10



9/11

FIG. 11

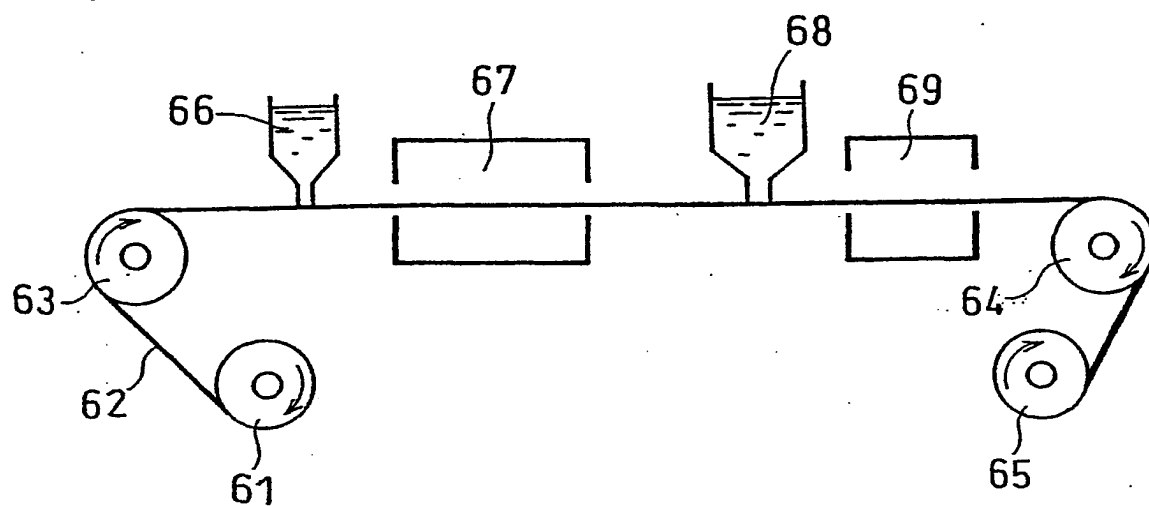


FIG. 12

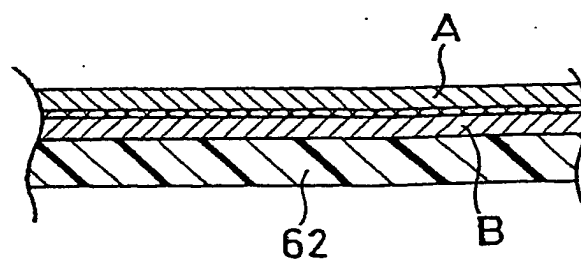
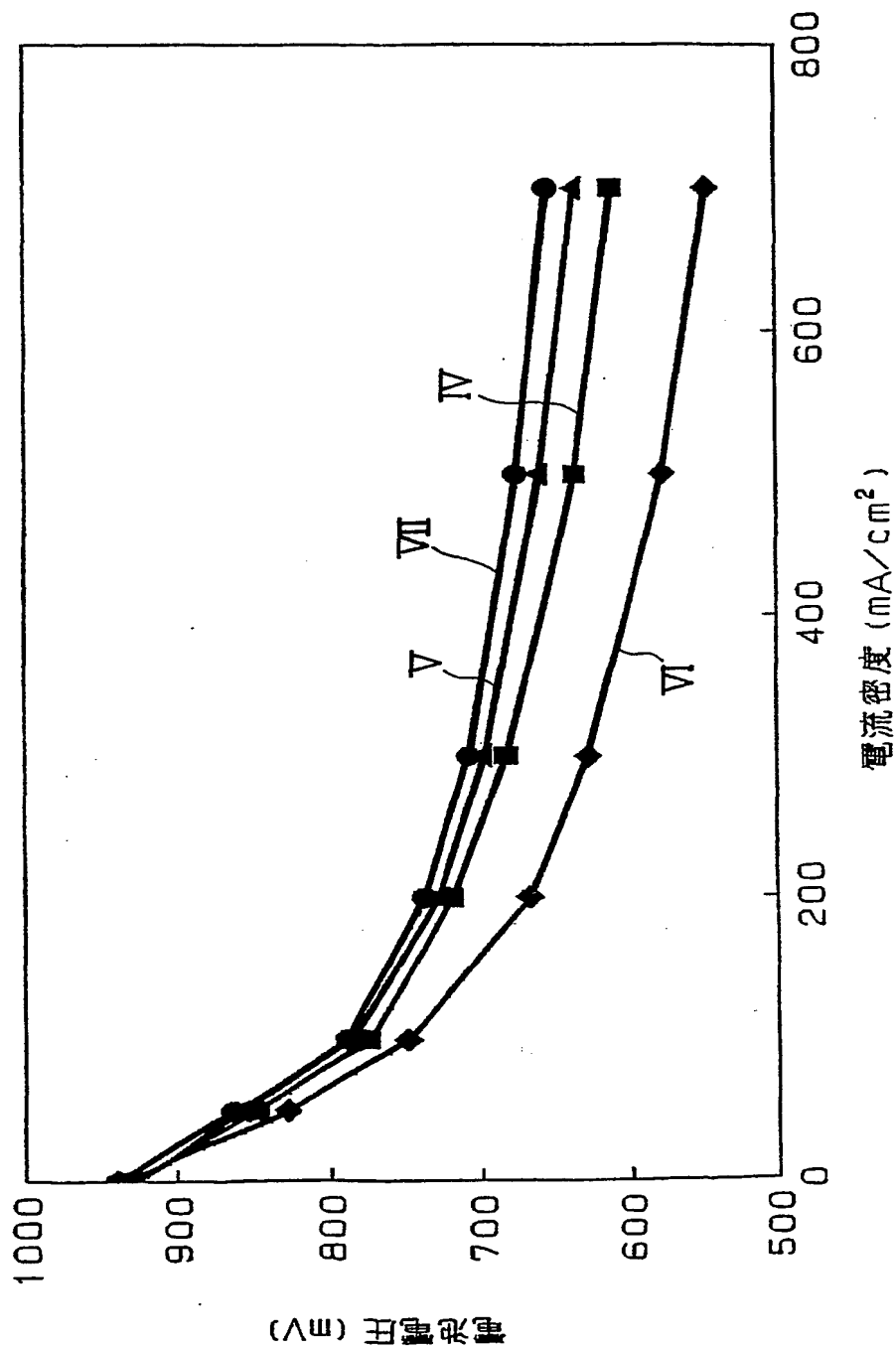


FIG. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/86, 4/88, 4/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/86-4/96, 8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 8-88007 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96), Claims; page 3, right column, line 36 to page 5, right column, line 6 (Family: none)	1-2,7,10 8-9,14-18 3-6,11
X Y A	JP 8-88008 A (Toyota Motor Corporation), 02 April, 1996 (02.04.96), Claims; page 6, left column, line 27 to page 13, right column, line 29; Fig. 4 (Family: none)	1-2,7,10 8-9,14-18 3-6,11
Y	JP 10-270050 A (Tokyo Gas K.K.), 09 October, 1998 (09.10.98), Claims; page 5, right column, line 39 to page 6, right column, line 16 (Family: none)	8-9,14-18
Y	JP 8-203537 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Claims; page 3, left column, line 4 to page 4, left column, line 26 (Family: none)	8-9,14-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 September, 2001 (25.09.01)Date of mailing of the international search report
16 October, 2001 (16.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-260170 A (Agency of Industrial Science and Technology), 16 September, 1994 (16.09.94),	12
A	Claims; page 4, left column, line 8 to page 5, right column, line 1 (Family: none)	13
A	JP 9-320611 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claims (Family: none)	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05684

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet.)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Inventions in claims 1-11, 14-18 have a special technical feature in that they relate to a structure in which a catalyst layer in a polyelectrolyte fuel cell contains a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte and catalyst metal-supporting conductive carbon particles, and the hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte is disposed in pores in the agglomerate structure of the conductive carbon particles, and therefore they are considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept; whereas inventions in claims 12-13 have a special technical feature in that they relate to a method of producing a polyelectrolyte fuel cell-use electrode, comprising the step of bonding a hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte to at least part of conductive carbon particles having a primary particle size of at least 10 nm and up to 150 nm, and the step of immersing the conductive carbon particles bonded with the hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte in a solution containing platinum ions to effect electrolysis with the conductive carbon particles as a cathode to thereby deposit catalyst particles containing platinum on the surfaces of the conductive carbon particles in the vicinity of a hydrogen ionic-conduction path existing within a layer of the hydrogen ionic-conduction polyelectrolyte, and therefore they are considered to form a single general inventive concept. It is clear that these special technical features differ from each other. Therefore, inventions in claims 1-11, 14-18 and inventions in claim 12-13 are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept, and inventions in claims 1-18 evidently do not fulfill the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86, 4/88, 4/96

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86-4/96, 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 8-88007 A (松下電器産業株式会社) 2. 4月. 1996 (02. 04. 96), 特許請求の範囲, 第3頁右欄36行-第5頁右欄6行 (ファミリー なし).	1-2, 7, 10 8-9, 14-18 3-6, 11
X Y A	JP 8-88008 A (トヨタ自動車株式会社) 2. 4月. 1996 (02. 04. 96), 特許請求の範囲, 第6頁左欄27行-第13頁右欄29行, 図4 (ファミリーなし)	1-2, 7, 10 8-9, 14-18 3-6, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 01

国際調査報告の発送日

16.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一



4 X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

(続き) 関連すると認められる文献

用文献の テグリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-270050 A (東京瓦斯株式会社) 9. 10月. 1998 (09. 10. 98), 特許請求の範囲, 第5頁右欄39行-第6頁右欄16行 (ファミリーなし)	8-9, 14-18
Y	J P 8-203537 A (松下電器産業株式会社) 9. 8月. 1996 (09. 08. 96), 特許請求の範囲, 第3頁左欄4行-第4頁左欄26行 (ファミリーなし)	8-9, 14-18
X A	J P 6-260170 A (工業技術院長) 16. 9月. 1994 (16. 09. 94), 特許請求の範囲, 第4頁左欄8行-第5頁右欄1行 (ファミリーなし)	12 13
A	J P 9-320611 A (旭硝子株式会社) 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18

形式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-11, 14-18に係る発明は、高分子電解質型燃料電池における触媒層が、水素イオン伝導性高分子電解質、および触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含み、前記水素イオン伝導性高分子電解質が前記導電性炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内に配置されている構造に関することを特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められるところ、請求の範囲12-13に係る発明は、10nm以上150nm以下の一次粒子の粒径を有する導電性炭素粒子の少なくとも一部に、水素イオン伝導性高分子電解質を接合する工程、前記水素イオン伝導性高分子電解質を接合した導電性炭素粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬し、前記導電性炭素粒子を負極として電解することにより、前記水素イオン伝導性高分子電解質の層内部に存在する水素イオン伝導経路の近傍における前記導電性炭素粒子の表面に白金を含む触媒粒子を析出させる工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法に関することを特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成していると認められる。そして、これらの特別な技術的特徴は、互いに異なる技術的特徴であることは明らかである。そうすると、請求の範囲1-11, 14-18に係る発明と請求の範囲12-13に係る発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められず、請求の範囲1-18が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.